

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**


**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

1762

*Image*

Application No.:	10/064,887	Confirmation No. 8098
Applicant:	Boris A. Movchan et al	
Filed:	August 27, 2002	
Group Art Unit:	1762	
Examiner:	Bret P. Chen	
Docket No.:	13DV-14039	
Customer Number:	30952	



Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria VA 22313-1450

RESPONSE TO EXAMINER'S REQUEST

Enclosed is the Certified copy of the Priority document, Ukrainian patent application No. 2002086789, filed August 15, 2002, for the above-identified US patent application.

Should the Examiner have any questions with respect to any matter now of record, Applicants' representative may be reached at (219) 462-4999.

Respectfully submitted,

By *Domenica N.S. Hartman*  
Domenica N.S. Hartman  
Reg. No. 32,701

February 4, 2004  
Hartman & Hartman, P.C.  
Valparaiso IN 46383  
TEL.# (219) 462-4999  
FAX# (219) 464-1166

Enclosure: Certified copy of Ukrainian patent application

I hereby certify that this document is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to Mail Stop Non Fee Amendment Commissioner for Patents, PO Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below:

*Mary Harris* 2/4/04  
Signature Date

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ ПРОМИСЛОВОЇ ВЛАСНОСТІ  
(УКРПАТЕНТ)

Україна, 04119, м. Київ-119, вул. Сім'ї Хохлових, 15, тел./факс 458-06-11  
Україна, МСП 04655, м. Київ-53, Львівська площа, 8, тел. 212-50-82, факс 212-34-49

№ 1708/01

27" 1.11.2003 р.

Міністерство освіти і науки України цим засвідчує, що  
подані матеріали є точним відтворенням первісного опису,  
формули і креслень заявки № **2002086789** на видачу патенту на  
винахід, поданої **15.08.2002**

Назва винаходу:

СПОСІБ НАНЕСЕННЯ КЕРАМІЧНОГО  
ПОКРИТТЯ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО  
ЗДІЙСНЕННЯ

Заявник:

ДЖЕНЕРАЛ ЕЛЕКТРІК КОМПАНІ (US)

Дійсні автори:

Даролія Р. (US), Спітсберг І. (US), Мовчан Б.О.

УКРАЇНА

За дорученням Державного департаменту інтелектуальної власності

*А.Красовська*  
А.Красовська

## **СПОСІБ НАНЕСЕННЯ КЕРАМІЧНОГО ПОКРИТТЯ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ**

**ПЕРЕХРЕСНІ ПОСИЛАННЯ НА ПАРАЛЕЛЬНІ ЗАЯВКИ.**

Не використовуються.

**ЗВІТ ПРО ПОШУК ЗА РАХУНОК ФЕДЕРАЛЬНИХ ОРГАНІВ.**

Не використовуюється

**ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ ВІНАХОДУ**

**ГАЛУЗЬ ЗАСТОСУВАННЯ ВІНАХОДУ**

Цей винахід взагалі стосується способів нанесення покриття. Зокрема, цей винахід спрямовано на створення способу нанесення покриття конденсацією із парової фази та пристрою для нанесення керамічних покриттів, який включає групу окисів із різними значеннями тиску пари та використовує одне джерело випаровування, яке містить цю групу окисів.

**РІВЕНЬ ТЕХНІКИ**

Вищі робочі температури для газотурбінних двигунів постійно досліджуються з метою збільшення їх продуктивності. Однак по мірі збільшення робочих температур, термін дії деталей двигуна, що працюють в умовах високої температури в ділянках проходження гарячого газу в двигуні, теж повинен відповідно збільшуватись. Значні переваги жароміцних властивостей були досягнуті шляхом створення супер-сплавів на основі нікелю та кобальту. Однак, може виникнути необхідність в такому робочому режимі певних деталей турбіни, відсіків камери згоряння та форсажної камери газотруbinного двигуна, при якому механічних властивостей цих сплавів буде недостатньо для витримки робочих температур. З цієї причини, такі деталі часто захищають шляхом теплоізоляційного покриття (ТІП), утвореного із керамічного матеріалу. За рахунок того, що керамічні матеріали та субстрати супер -сплавів,

які ними захищаються, мають різні коефіцієнти теплового розширення (КТР), звичайно застосовують окисностійке з'єднувальне покриття для поліпшення злипання та подовження терміну дії ТПІ, а також для захисту підоснови від пошкоджень через окислювання та високотемпературне корозійне руйнування. Зв'язувальні покриття, що використовують в субстратах супер-сплавів, звичайно мають форму зовнішнього покриття, такого як  $M\text{CrAlX}$  (де  $M$  є залізом, кобальтом та/або нікелем, а  $X$  є ітрієм або іншим рідко земельним елементом) або дифузійного алюмінідного покриття. Підчас нанесення керамічного теплоізоляційного покриття та наступного піддання його високим температурам, таким як при роботі двигуна, ці з'єднувальні покриття утворюють шар глинозему ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) із здатністю щільного злипання, або тонку плівку, яка приклеює ТПІ до зв'язувального покриття.

Різні керамічні матеріали були запропоновані як ТПІ, найбільш відмітними з яких є окис цирконію ( $\text{ZrO}_2$ ), повністю або частково стабілізований окисом ітрію ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), окис магнію ( $\text{MgO}$ ) або інші окиси лужно-земельних металів, або окис церію ( $\text{CeO}_2$ ) або інші окиси рідко-земельних металів. Як матеріал для ТПІ широко застосовується бінарний цирконій, що стабілізується ітрієм (СЦ), завдяки його термостійкості, низькій теплопровідності та ерозійній стійкості порівняно із цирконієм, стабілізованим іншими окисами. Крім того, СЦ вважають переважним внаслідок відносної легкості його нанесення плазмовим струменем, струменем полум'я та за методиками нанесення покриття конденсацією із парової фази (НПКПФ). ТПІ, які застосовуються в газотурбінних двигунах в ділянках найвищих температур, наносять за методикою НПКПФ, зокрема, за методикою електронно-променевого нанесення покриття конденсацією парової фази (ЕПНПКПФ), при якому утворюється покриття, що має стовбурну, стійку до розтягіння зернисту структуру, яка має можливість розширюватись та стискатись, не викликаючи при цьому пошкоджувальних стресів, що приводять до скалювання. Аналогічні стовбурні мікроструктури можна виробити за допомогою інших процесів атомної або молекулярної конденсації, таких як, напилення (наприклад, під високим та низьким тиском, стандартним або колімірованим струменем), йоно-плазмове покриття та всі види процесів плавлення та нанесення покриттів конденсацією з парової фази. (наприклад, катодно-дугове, лазерне тощо).

Для того, щоб ТПІ залишалось ефективним протягом всього визначеного терміну дії захищених ним деталей, важливою є низка теплопровідність ТПІ протягом всього цього періоду. Однак, відомо, що значення теплопровідності матеріалів ТПІ, таких як СЦ, підвищуються з часом, якщо вони знаходяться в робочому середовищі газотурбінного

двигуна. В результаті цього, на деталі газотурбінних двигунів ТПП наносять більш товстим шаром, ніж це було б потрібно. Альтернативно, деталі, що охолоджуються всередині двигуна, такі як лопаті та сопла, повинні бути розраховані на вищий рівень охолоджувального потоку. Ці обидва рішення є небажаними з погляду високої вартості, терміну дії деталей та продуктивності двигуна. В результаті можна визначити, що технології нанесення ТПП вимагають подальшого покращання, особливо, якщо ТПП застосовуються для теплоізоляції деталей, призначених для розробок двигунів, до яких пред'являються більш високі вимоги.

Для зниження та стабілізації теплопровідності СЦ, були запропоновані трьохкомпонентні системи СЦ. Наприклад, в звичайно оформленій патентній заявці США за реєстраційним номером (номер реєстрації патентним повіренним) 13DV-13490, заявник: Рігні та ін. (Rigney et al.), описано ТПП із сплавом СЦ, яке містить певні кількості одного або більше окисів лужно-земельних металів (окис магнію ( $MgO$ ), окис кальцію ( $CaO$ ), окис стронцію ( $SrO$ ) та окис барію ( $BaO$ )), окисів рідко-земельних металів (окис лантану ( $La_2O_3$ ), окис церію ( $CeO_2$ ), окис неодимію ( $Nd_2O_3$ ), окис гадолінію ( $Gd_2O_3$ ), та окис диспрозію ( $Dy_2O_3$ )) та/або окиси таких металів, як нікель ( $NiO$ ), залізо ( $Fe_2O_3$ ), кобальт ( $CoO$ ) та скандій ( $Sc_2O_3$ ). Згідно із заявкою Rigney et al., в значних кількостях ці окиси можуть значно знизити теплопровідність СЦ за рахунок підвищення кристалографічних дефектів та/або деформацій кристалічної решітки. В звичайно оформленій патентній заявці США за реєстраційним номером (номер реєстрації патентним повіренним) 13DV-14066, заявник: Даролія та ін. (Darolia et al.), СЦ ТПП наносять у складі із третім окисом - елементарного вуглецю та, можливо, карбідів та/або газу, що містить вуглець. Результуюче ТПП характеризується низькою щільністю, високотемпературною стійкістю та поліпшеними механічними властивостями.

В той час, як при введенні у СЦ ТПП додаткових окисних сполук згідно із Rigney et al та Darolia et al. можна було створити більш стійкі мікроструктури ТПП, дуже важко наносити ТПП способом конденсації для вироблення бажаної однорідної композиції, якщо додатково введений окис має тиск, який значно відрізняється від тиску цирконію або ітрію. Наприклад, окис церію мав тиск пари приблизно 10 мбар, порівняно із значеннями тиску приблизно 0,05 мбар для цирконію та ітрію при  $2500^{\circ}C$ . Якщо ТПП із СЦ + окис церію потрібно нанести шляхом ЕПНПКПФ або іншим способом конденсації із парової фази, випаровуючи злиток, що містить бажану композицію СЦ + окис церію, створюється ТПП, яке має неприйнятно нерівномірне розподілення окису церію. Для уникнення цього явища виконували супутнє випаровування окисів із окремого злитка кожного додаткового окису із тисками пари, які

значно відрізнялися від тиску СЦ (наприклад, принаймні на порядок вище від значення тиску СЦ). При застосуванні електронного променя, треба було застосовувати методику стрибкоподібного регулювання променя, за якою промінь на короткий час проектується (в діапазоні мілісекунд) на кожний злиток, причому кількість часу проектування променя на кожний злиток регулюється таким чином, що вироблена енергія досягає енергетичної рівноваги, що необхідна для отримання композиційного регулювання. Альтернативою для використання одного променя є застосування групи електронних гармат, що діють з різними рівнями сили для підтримки кожного матеріалу злитків у розплавленому стані. Однак ці обидві методики ускладнюють процес нанесення настільки, що введення додаткових окисів у СЦ ТП може бути важко виконати в рамках промислового виробництва.

З погляду на вище сказане, в існуючому способі бажано спростити супутнє випаровування окисів із різними значеннями тиску пари.

### СУТНІСТЬ ВИНАХОДУ

Цей винахід спрямовано на створення способу для нанесення керамічного покриття та пристрою для його здійснення, наприклад, теплоізоляційного покриття (ТП) деталей, які застосовують у пошкоджуючому тепловому середовищі, наприклад, турбіни із супер-сплавів, деталі камери згоряння та форсажної камери газотурбінного двигуна. Спосіб згідно із цим винаходом, зокрема, спрямовано на створення методики випаровування для нанесення ТП, утвореного із групи окисних сполук, принаймні одна з яких має тиск пари, що відрізняється від тиску інших окисних сполук цієї групи. Прикладом є нанесення ТП, утвореного із сплаву СЦ із третім окисом для зниження щільності та/або теплопровідності ТП, поліпшення високотемпературної стійкості та/або поліпшення механічних властивостей.

Цим винаходом, взагалі, створюється джерело випаровування, що містить групу різних окисних сполук, причому принаймні одна із них має тиск пари вищий ніж у решти окисних сполук. У системі СЦ-покриття, прикладами особливо прийнятних окисних сполук є окиси таких металів, як церій, гадоліній, неодимій, лантаній, диспрозій, ітербій, танталій, магній, кальцій, стронцій та барій, які мають значну дійсну процентну різницю розмірів іонів відносно іонів цирконію для створення значної деформації кристалічної решітки, що приводить до зниження значень теплопровідності. Призначену для покриття деталь розташовують поблизу джерела випаровування, на яке проектують промінь високої енергії (наприклад, електронний або лазерний) для плавлення та формування парової хмари із окисних сполук із цього джерела випаровування, при цьому запобігаючи контакту цієї парової хмари з

деталлю та конденсації на ній на початковому етапі, протягом якого відносна кількість однієї окисної сполуки парової хмари більше, ніж відносна кількість окисної сполуки в джерелі випаровування. З цією метою між деталлю та джерелом випаровування можна фізично встановити бар'єр. Протягом наступного етапу, протягом якого відносна кількість окисної сполуки в паровій хмарі зменшується до приблизно рівного значення відносної кількості в джерелі випаровування, бар'єр усувають для можливості контакту та конденсації парової хмари на деталі для утворення покриття. Якщо бар'єр використовували для початкового нанесення покриття, то його усувають в наступному етапі процесу випаровування.

З погляду на вищесказане можна встановити, що цей винахід базується на визначенні того, що на початку процесу, при якому використовують джерело випаровування (наприклад, злиток) із вмістом групи окисних сполук, одна або більше з яких мають вищий тиск пари ніж інші, парова хмара збагачується окисною сполукою із найвищим паровим тиском та, в результаті, ця окисна сполука випаровується скоріше за інші. Наступно встановлюється, що через деякий час джерело випаровування поступово збагачується окисною (- ними) сполукою (-ами) із нижчим паровим тиском ( відповідно із нижчою швидкістю випаровування), що приводить до рівноваги ( або практичної рівноваги) процесу випаровування та, отже, до більш рівномірного сумісного випаровування окисних сполук із джерела випаровування. В результаті покриття, нанесене на цьому етапі процесу випаровування, матиме композицію, яка має більшу ступінь подібності до композиції в джерелі випаровування. Відповідно, переважним аспектом цього винаходу є створення можливості контакту та конденсації на деталі парової хмари, що випарюється із джерела випаровування, на початковому або виключно на цьому останньому етапі, виробляючи при цьому покриття, композиція якого є більш передбачуваною та однорідною ніж будь-яка інша, яку можна утворити при використанні одного джерела випаровування із вмістом групи окисних сполук.

Інші об'єкти та переваги цього винаходу будуть краще визначені в наступному детальному описі.

#### КОРОТКИЙ ОПИС ФІГУР

На фігурі 1 схематично зображено електронно-променевий пристрій для нанесення покриття конденсацією із парової фази з використанням одного джерела випаровування із вмістом групи окисних сполук, одна з яких має вищий паровий тиск ніж інші, що містяться в джерелі, згідно із одним варіантом виконання цього винаходу



На фігурі 2 надано графік залежності концентрації окисної сполуки із вищим тиском пари від часу покривного процесу.

На фігурі 3 зображено мікрофотографію поперечного перерізу теплоізоляційного покриття, нанесеного згідно із цим винаходом.

На фігурі 4 зображено граф хімічної композиції теплоізоляційного покриття, нанесеного згідно із цим винаходом.

### ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

Даний винахід взагалі можна застосовувати для деталей, які знаходяться у високотемпературному середовищі, таких як лопаті та форсунки турбіни, бандажі, втулки камери внутрішнього згоряння та корпус форсажної камери газотурбінних двигунів. Хоча переваги цього винаходу є особливо застосовними для деталей газотурбінних двигунів, методику за цим винаходом взагалі можна використовувати для всіх деталей, на які можна наносити теплоізоляційне покриття для забезпечення захисту від високотемпературного середовища.

ТІП, які мають найбільший інтерес з погляду цього винаходу, звичайно з'єднують із підосною, наприклад, із супер-сплаву, на яку нанесено металеве з'єднувальне покриття. З'єднувальне покриття переважно є збагаченою алюмінієм композицією, наприклад, поверхнєве покриття сплавом  $MCrAlX$  або дифузійне покриття, наприклад, дифузійним алюмінідом або дифузійним платиновим алюмінідом відомого типу, хоча передбачається, що можна застосовувати і інші з'єднувальні покривні матеріали та їх види. Згідно із прототипом ТІП повинно наноситись товщиною, достатньою для забезпечення теплового захисту визначеної деталі, звичайно порядку приблизно від 75 до 300 мікрметрів, при цьому передбачені менші або більші значення товщини.

Для досягнення зернистої структури із прийнятним опором до деформації ТІП наносять, використовуючи спосіб нанесення покриття конденсацією із парової фази, такий як ЕПНПКПФ, хоча інші способи випаровування теж можна застосовувати в обсязі цього винаходу. Процес ЕПНПКПФ вимагає наявності джерела випаровування, утвореного із бажаної покривної композиції, та електронного променя, що має відповідний енергетичний рівень для створення пари із джерела випаровування в присутності поверхні, призначеної для покриття. На фігурі 1 схематично показано частину ЕПНПКПФ пристрою 20, який включає покривну камеру 22, в якій розміщується деталь для покриття. ТІП 32 надано як таке, що наноситься на деталь 30 шляхом плавлення та випаровування злитку 10 бажаного покривного

матеріалу електронним променем 26, що утворюється електронно-променевою гарматою 28. Інтенсивності променя 26 достатньо для вироблення парової хмари 34, яка контактує з поверхнею деталі 30 та конденсується на ній для утворення ТП 32. Як показано, парова хмара 34 випаровується із ванни 14 ро зплавленого покривного матеріалу, що міститься в резервуарі, утвореному тиглем 12, який оточує верхній кінець злитку 10. Вода або інше відповідне охолоджувальне середовище протікає крізь охолоджувальні канали 16, розташовані всередині тиглю 12 для підтримки прийнятної температури. По мірі поступового використання в процесі нанесення покриття злиток 10 все більше заповнює камеру 22 крізь повітряний шлюз 24. В результаті процесу випаровування, при якому наноситься ТП 32, для окремих зерен ТП 32 є характерним наявність мікроструктурних дефектів та пор усередині та на поверхні зерен та між їх границями розділу. Припускається, що ці дефекти та пори зменшують теплопровідність окремих зерен ТП та отже ТП в цілому.

Згідно із переважним аспектом винаходу теплоізоляційний матеріал ТП 26 базується на бінарному стабілізованому ітрієм цирконії (СІЦ), але в сплаві він повинен містити принаймні третій металевий окис. Зокрема, винахід стосується нанесення випаровуванням покриттів на основі СІЦ, в яких один або більше окисів металів мають тиск пари, який значно відрізняється від тиску пари цирконію та ітрію, наприклад, принаймні на порядок. Хоча це не є обов'язковою ознакою винаходу, але переважно, щоб третій окис мав ефект зниження та / або стабілізації теплопровідності ТП 32. З цією метою та згідно із звичайно поданою заявкою за реєстраційним номером (номер реєстрації патентним повіреним 13DV-13490) Rigney et al, третій окис переважно має значну дійсну процентну різницю розмірів іонів відносно іонів цирконію, яка сягає принаймні аніону ітрію ( $Y^{3+}$ ), тобто принаймні 13 процентів, для створення значної деформації завдяки розміру іону. Згідно із звичайно оформленою патентною заявкою США за реєстраційним номером (номер реєстрації патентним повіреним) 13DV-14066, Darolia et al., ТП 32 може бути далі змінено для вмісту елементарного вуглецю у формі осаджених нашарувань, із яких в результаті теплового розкладу вуглецю може виділятися газ, що містить вуглець (наприклад, одноокис вуглецю (CO) та / або двоокис вуглецю (CO<sub>2</sub>)). Припускається, що у комбінації наявності нашарування та одного або більше вище визначених третіх окисів металів приводить до зниження щільності теплопровідності СІЦ ТП.

ТП 32, яке є переважним за цим винаходом, переважно містить приблизно від 3 до 8 вагових відсотків ітрію, хоча можна використовувати як менші, так і більша кількості ітрію. Приклади

відповідних окисних сполук, які треба сплавити із СЦ, включають такі окиси металів, як церій, гадоліній, неодимій, лантаній, диспрозій, ітербій, танталій, магній, кальцій, стронцій та барій, які мають значення тиску пари, що значно відрізняються від тисків парів цирконію та ітрію. Наприклад, припускається, що окиси церію, неодимію, лантанію, ітербію, магнію, стронцію та барію мають тиски парів вище, ніж у цирконія та ітрія, дещо більше ніж на порядок. Відповідно до тверджень Rigney et al. та Darolia et al. припускається, що церій є особливо переважним із вмістом приблизно від 10 до 20 вагових відсотків в ТП 32, хоча передбачається використання нижчих та вищих рівнів церію.

Згідно із цим винаходом СЦ та церій (або інший окис із високим тиском пари) одночасно випаровуються із одного злитка 10, що має бажану композицію для покриття 32, хоча в прототипі сумісно випаровували СЦ та церій, але результатом цього було створення покриттів, композиції яких були неоднорідними або неузгодженими із композицією злитку за рахунок вищого тиску пари церію. В дослідженні, що привело до цього винаходу, злиток із вмістом СЦ, сплавленого із 16 ваговими відсотками церію, випаровували за допомогою ЕПНПКПФ для нанесення ТП. Посилаючись на фігуру 2, аналіз покриття показав, що частина ТП, осаджена на початку процесу випаровування ( $t_1$ ), була збагачена церієм. Вміст церію падав в початковій товщині ТП, відповідно із тривалістю покриття приблизно 10 хвилин, після цього вміст церію був відносно стабільним при нанесенні покриття ( $t_2$ ) перед тим, як зменшитись практично в кінці операції покриття ( $t_3$ ). Із цього дослідження можна зробити висновок, що парова хмара 34 усередині покривної камери початково є збагаченою іонами церію в результаті вищого тиску пари церію (відповідно із вищою швидкістю випаровування). Однак, через період часу ( $t_1$ ) настає рівновага (або практично рівновага) для стабілізації процесу випаровування, що приводить до більш рівномірного сумісного випаровування СЦ та церію із злитку. Не маючи на меті пов'язати це з будь-якою визначеною теорією, було зроблено висновок, що злиток став значно збагаченим СЦ в результаті нижчих швидкостей випаровування ітрію та цирконію (як результат відносно низьких тисків їх парів), та що була встановлена очевидна рівновага швидкостей випаровування цирконію, ітрію та церію. Кінцеве зниження вмісту церію в періоді покриття ( $t_3$ ) відбувалося за рахунок залишку злитку, збагаченому СЦ через раніше прискорену втрату церію, без додаткового поповнення ним маси злитку.

На засаді цього можна зробити висновок, що ТП 32, нанесене протягом проміжного етапу ( $t_2$ ) процесу випаровування, може мати композицію більше подібну композиції злитку. Згідно із

цим, об'єктом цього винаходу є створення можливістю випаровування парової хмари 34 із злитку 10 для зіткнення з деталлю 30 та конденсації на ній на початковому або виключно на цьому проміжному етапі для вироблення ТПІ 32, композиція якого є більш передбачуваною та однорідною, ніж інші можливі при використанні одного джерела випаровування. Посилаючись на фігуру 1, ЕПНПКПФ- пристрій 20 має бар'єр 36, що розташований між деталлю 30 та плавильною ванною 14 та який існує тільки на початковому та кінцевому етапах процесу покриття, протягом якого композиція парової хмари пропорційно змінюється по відношенню до композиції злитку. Відповідним бар'єром 36 є пластина із нержавіючої сталі, якою можна маніпулювати зовні покривної камери 22. Одним способом використання бар'єру є визначення періодів часу " $t_1$ " та " $t_2$ " для даної композиції злитку та потім програмування пристрою 20 на зняття бар'єру 36 в період ( $t_1$ ) та наступно на початку процесу покриття. Бар'єр 36 пізніше можна знов вставити або просто закінчити процес випаровування в кінці періоду  $t_2$  перед тим, як почне випаровуватись збагачений СЦ залишок злитку 10. Альтернативно, робота пристрою може бути автоматизована шляхом зчитування хімічної композиції парової хмари 34.

Хоча використання фізичного бар'єру 36 є переважною ефективною методикою для обмеження процесу нанесення покриття на проміжному етапі  $t_2$ , можна також застосовувати інші методики. Наприклад, можна запобігти нанесенню покриття, збагаченого складовими із вищим тиском пари, шляхом виконання початкового етапу ( $t_1$ ) процесу покриття, як окремого робочого циклу, протягом якого деталь 30 ще не розміщена в камері 22. Нанесенню покриття, збагаченого складовими із нижчими тисками парів зі злитку 10, можна запобігти припиненням процесу покриття до початку кінцевого етапу ( $t_3$ ), тобто, перед тим, як почне випаровуватись кінцева порція злитку 10, збагачена складовою (ими) із нижчим тиском парів. Потім останній етап ( $t_3$ ) оптимально відкладають, поки матеріал злитку безперервно подається в камеру 22.

В другому дослідженні, що привело до цього винаходу, ТПІ наносили шляхом ЕПНПКПФ на зразки, утворені із супер-сплаву Rene N5, на які було нанесено дифузійне з'єднувальне покриття із алюмініду платини (PtAl). Зразки покривали шляхом випаровування злитку цирконію, стабілізованого приблизно сьома ваговими відсотками ітрію (7% СЦ), сплавленого із 16 ваговими відсотками церію. Зразки завантажували у покривну камеру таким чином, щоб вони підтримувались над злитком, та відкачували повітря із камери для створення парціального вакууму приблизно  $10^{-4}$  Тор (приблизно  $1,3 \times 10^{-4}$  мбар). Потім зразки нагрівали

до температури приблизно  $900^{\circ}\text{C}$ . При обертанні зразків із швидкістю приблизно 25 об./хв., злиток випаровували за допомогою електронно -променевої гармати із постійним рівнем потужності приблизно 24,5 кВт. Протягом початкового періоду приблизно 10 хвилин парова хмара, вироблена підчас випаровування, була ізольована від контакту із зразком та конденсації її на ньому бар'єром типу, що є зображенням на фігурі 1. Потім, усуваючи бар'єр, деталь піддавали покриттю протягом приблизно 40 хвилин, після чого знов вставляли бар'єр для припинення процесу нанесення покриття на зразки. Нанесене в цих умовах ТПІ, зображене на фігурі 3, має бажану стовбурну мікроструктуру, при цьому з фігурі 4 очевидно, що розподіл елементів по всій товщині ТПІ є практично рівномірним. На фігурі 4 показано, що відносно їх стабілізованих рівнів в загальній масі ТПІ, рівень цирконію відносно високий, а церію – відносно низький в декількох перших сантиметрах ТПІ. Причина цієї різниці не зрозуміла, але вона ні в якому випадку не матиме шкідливого впливу на бажані властивості ТПІ.

Не дивлячись на те, що цей винахід було описано на базі переважних варіантів виконання, очевидно, що спеціаліст в цій галузі може застосовувати інші варіанти. Відповідно обсяг винаходу слід обмежувати тільки наступною формулою винаходу.

Патентний повірений



А. Б. Пригоф

## ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

Заявляється :

1. Спосіб нанесення керамічного покриття (32) на поверхню деталі (30), який включає етапи:
  - створення джерела випаровування (10), що містить групу різних окисних сполук, причому принаймні одна із них має тиск пари вищий, ніж у решти окисних сполук;
  - закріплення деталі (30) поблизу джерела випаровування (10);
  - спрямування високо-енергетичного променя на джерело випаровування (10) для плавлення та формування парової хмари (34) із окисних сполук джерела випаровування (10), при цьому уникають контакту цієї парової хмари (34) з деталлю (30) та конденсації на ній на початковому етапі, протягом якого відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в паровій хмарі (34) більше, ніж відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в джерелі випаровування (10); та потім
  - створення можливості контакту парової хмари (34) із деталлю (30) та конденсації на ній в наступному етапі для формування покриття (32), протягом якого відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в паровій хмарі приблизно дорівнює відносній кількості принаймні однієї окисної сполуки в джерелі випаровування (10).
2. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що для запобігання контакту парової хмари (34) з деталлю (30) та конденсації на ній, на початковому етапі, додатково встановлюють бар'єр (36) між деталлю (30) та джерелом випаровування (10), та усувають бар'єр (36) згодом в наступному етапі, чим роблять можливим контакт парової хмари (34) з деталлю (30) та конденсацію на ній.
3. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що додатково включає етап запобігання контакту цієї парової хмари (34) з деталлю (30) та конденсації на ній на кінцевому етапі, протягом якого відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в паровій хмарі (34) менше, ніж відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в джерелі випаровування (10).
4. Спосіб за п.1, який відрізняється тим, що принаймні одну окисну сполуку вибирають із групи, що включає окис церію, окис магнію, окис стронцію, окис барію, окис лантану, окис неодимію, окис гадолінію, окис диспрозію, окис ітербію та окис танталу.

5. Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що в джерело випаровування (10) вміщують, в основному, окис ітрію, цирконію та, принаймні, ще одну окисну сполуку.
6. Спосіб за п. 5, який відрізняється тим, що використовують окис церію, як одну додаткову окисну сполуку.
7. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що джерело випаровування (10) вміщують в основному окис ітрію, цирконію та принаймні ще одну окисну сполуку.
8. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що використовують окис церію, як одну додаткову окисну сполуку.
9. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що у джерело випаровування (10) вміщують приблизно від 10 до 20 вагових відсотків окису церію, при чому стабілізації основної маси окису цирконію досягають окисом ітрію у кількості, яка дорівнює приблизно від 3 до 8 вагових відсотків.
10. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що як деталь (30) використовують деталь газотурбінного двигуна.
11. Пристрій (20) для нанесення керамічного покриття (32) на поверхню деталі (30) включає:
  - одне джерело випаровування (10), що містить групу різних окисних сполук, причому принаймні одна із них має тиск пари вищий, ніж у решти окисних сполук;
  - засоби для введення джерела випаровування (10) в покривну камеру (22);
  - засоби для закріплення деталі (30) поблизу джерела випаровування (10);
  - засоби (28) для спрямування високо-енергетичного променю (26) на джерело випаровування (10) для плавління та формування із нього парової хмари (34) із окисних сполук джерела випаровування (10);
  - засоби запобігання контакту парової хмари (34) з деталлю (30) та конденсації на ній на початковому етапі, протягом якого відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в паровій хмарі (34) більше, ніж відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в джерелі випаровування (10); та
  - засоби для усування засобів запобігання (36) для створення можливості контакту парової хмари із деталлю (30) та конденсації на ній в наступному етапі, в якому відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в паровій хмарі (34) приблизно дорівнює відносній кількості принаймні однієї окисної сполуки в джерелі випаровування (10).

12. Пристрій (20) за п. 11, який відрізняється тим, що засобами запобігання є бар'єр (36), розташований в ділянці між деталлю (30) та джерелом випаровування (10), та засоби усування, виконані з можливістю усування бар'єру (36) із цієї ділянки.

13. Пристрій (20) за п. 11, який відрізняється тим, що принаймні одна окисна сполука вибрана із групи, що включає окис церію, окис магнію, окис стронцію, окис барію, окис лантану, окис неодимію, окис гадолінію, окис диспрозію, окис ітербію та окис танталу.

14. Пристрій (20) за п. 13, який відрізняється тим, що в джерело випаровування (10) містить в основному окис ітрію, цирконію та принаймні ще одну окисну сполуку.

15. Пристрій (20) за п. 14, який відрізняється тим, що однією додатковою окисною сполукою є церій.

16. Пристрій (20) за п. 11, який відрізняється тим, що джерело випаровування (10) містить в основному окис ітрію, цирконію та, принаймні, ще одну окисну сполуку.

17. Пристрій (20) за п. 11, який відрізняється тим, що принаймні однією окисною сполукою є окис церію.

18. Пристрій (20) за п. 11, який відрізняється тим, що джерело випаровування (10) містить приблизно від 10 до 20 вагових відсотків окису церію, стабілізації основної маси окису цирконію досягають окисом ітрію у кількості приблизно від 3 до 8 вагових відсотків.

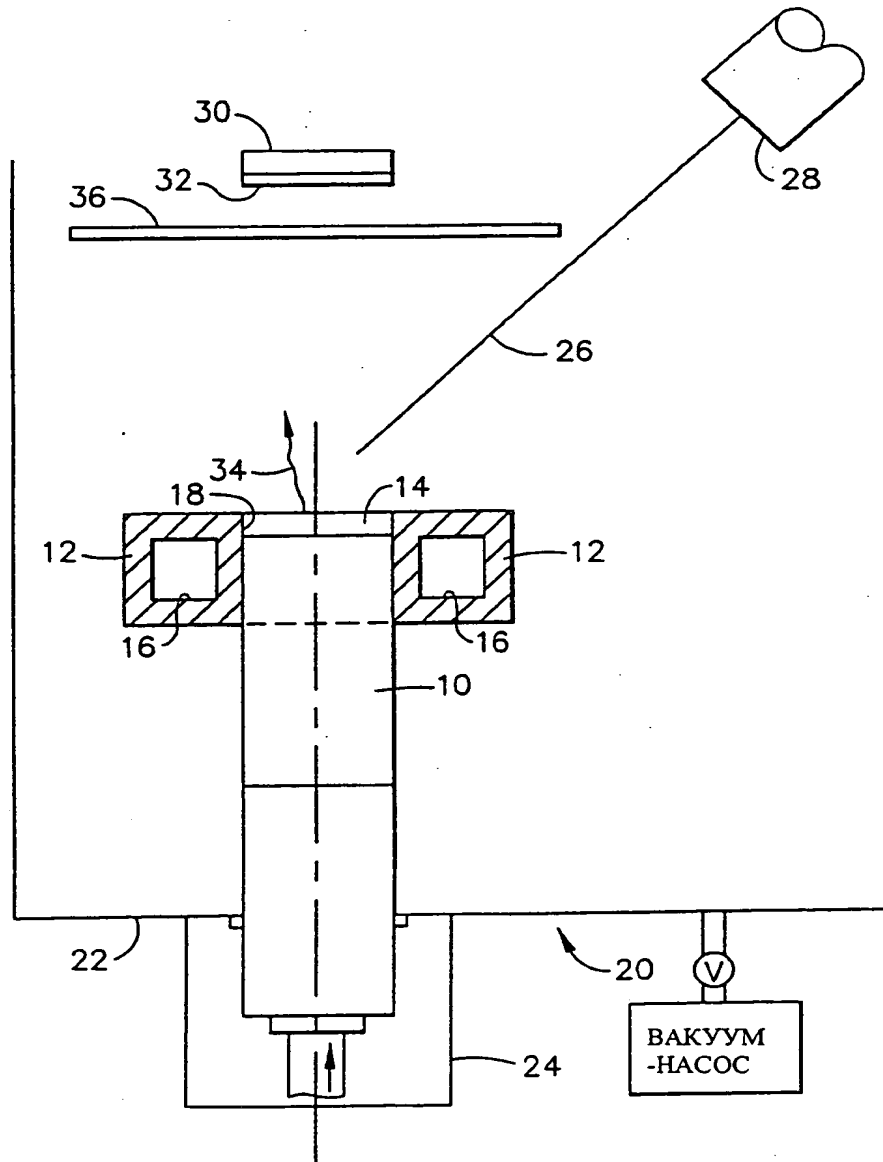
Патентний повірений



А.Б. Пригоф

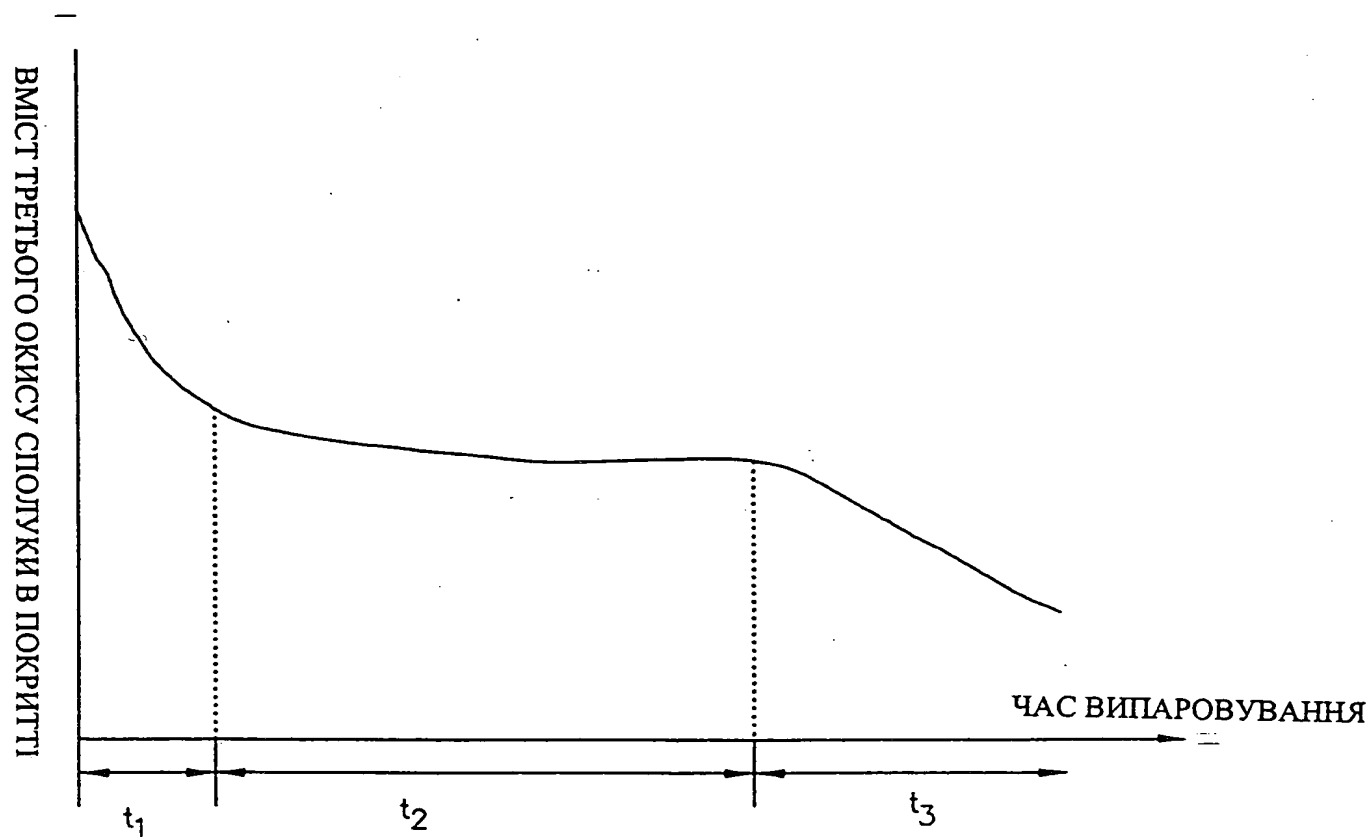


СПОСІБ НАНЕСЕННЯ КЕРАМІЧНОГО  
ПОКРИТТЯ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО  
ЗДІЙСНЕННЯ



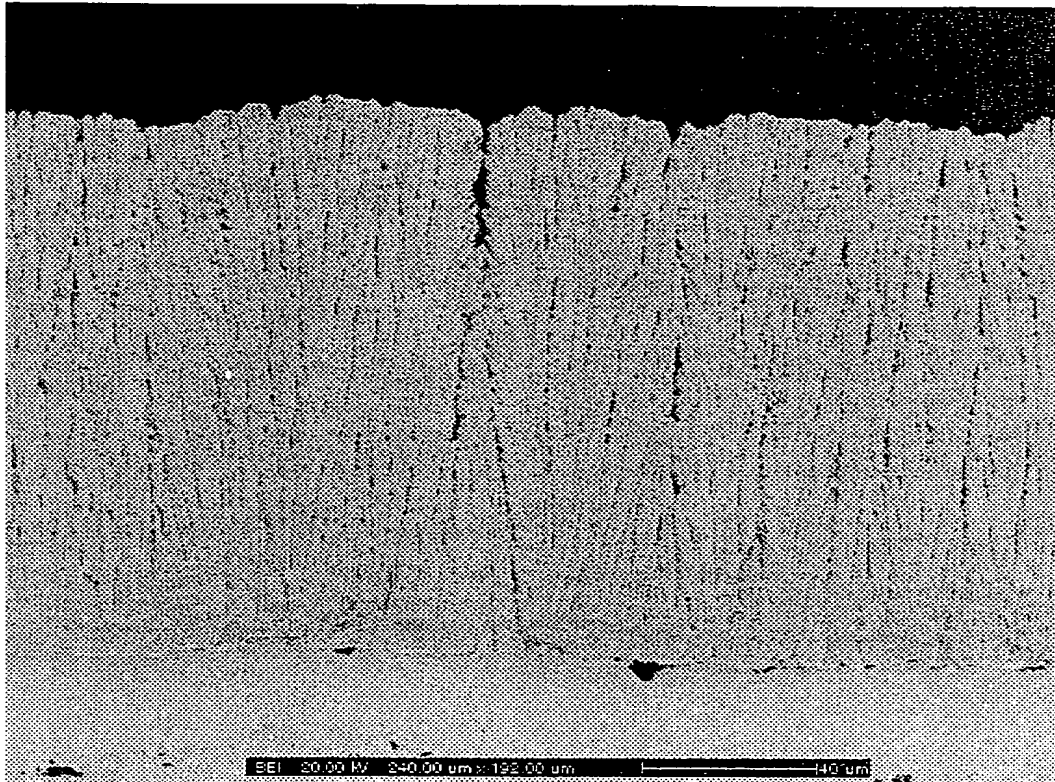
ФІГ. 1

СПОСІБ НАНЕСЕННЯ КЕРАМІЧНОГО  
ПОКРИТТЯ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО  
ЗДІЙСНЕННЯ



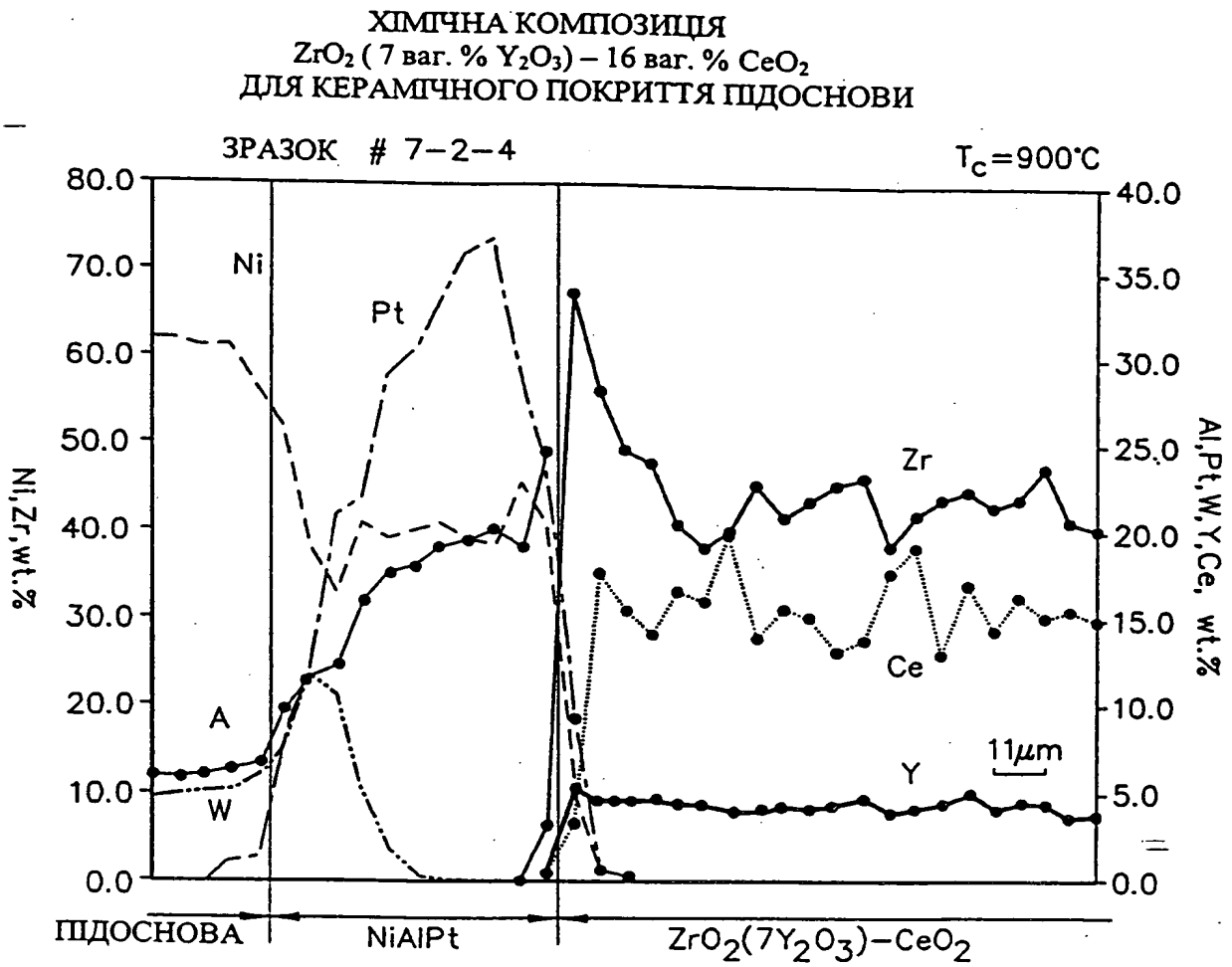
ФІГ. 2

**СПОСІБ НАНЕСЕННЯ КЕРАМІЧНОГО  
ПОКРИТТЯ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО  
ЗДІЙСНЕННЯ**



**ФІГ. 3**

СПОСІБ НАНЕСЕННЯ КЕРАМІЧНОГО  
ПОКРИТТЯ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО  
ЗДІЙСНЕННЯ



ФІГ. 4

## РЕФЕРАТ

Спосіб нанесення керамічного покриття (32) на деталь (30) та пристрій (20) для його здійснення. Спосіб включає методику випаровування джерела випаровування (10), що містить групу різних окисних сполук, причому принаймні одна із них має тиск пари вищий ніж у решта окисних сполук, для нанесення покриття (32) із групи окисних сполук. При цьому високо-енергетичний промінь спрямовують на джерело випаровування (10) для плавлення та формування парової хмари (34) із окисних сполук джерела випаровування (10), уникаючи при цьому контакту цієї парової хмари (34) з деталлю (30) та конденсації на ній на початковому етапі, протягом якого відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в паровій хмарі (34) більше ніж відносна кількість принаймні однієї окисної сполуки в джерелі випаровування (10). На наступному етапі, протягом якого відносна кількість однієї окисної сполуки в паровій хмарі (34) знижується до приблизно такої ж відносній кількості її в джерелі випаровування (10), створюють можливість контакту парової хмари (34) із деталлю (30) та конденсації на ній в наступному етапі для формування покриття (32).